

NO. 10/542019 11 JUL 2003

10/542019
PCT/EP 03/14109

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03/14109

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D - 5 FEB 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 19 201.8

Anmeldetag: 29. April 2003

Anmelder/Inhaber: Kuraray Specialities Europe GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Vernetzte Polyvinylacetale

Priorität: 09.01.2003 DE 103 00 321.5

IPC: C 08 F 8/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 09. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

HolB

ks2003-02de2

25. April 2003

mai/bu

f:\ib4lsp\lspanm\bu000130.rtf

Kuraray Specialities Europe GmbH
Brüningstraße 50

D-65926 Frankfurt am Main

Vernetzte Polyvinylacetale

Vernetzte Polyvinylacetale

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzte Polyvinylacetale, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere für Verbundsicherheitsgläser.

- 5 Die Modifikation von Polyvinylalkohol mittels Acetalisierung, insbesondere mit n-Butyraldehyd, ist eine seit langem bekannte und genutzte Reaktion. Folien der auf diese Weise erhältlichen Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale, werden wegen ihrer hohen Lichtbeständigkeit sowie ihrem sehr guten Klebevermögen als Zwischenschichten in Verbundsicherheitsgläsern, insbesondere in Automobilscheiben (Front- und Seitenscheiben), eingesetzt. Derartige Verbundgläser bieten ein hohes Maß an Sicherheit, da im Falle einer Stoßbeanspruchung die elastische Polyvinylacetalfolie die mechanische Energie absorbiert und die gegebenenfalls entstehenden Glassplitter an der Folie kleben bleiben.
- 10
- 15 Leider weisen jedoch Verbundsicherheitsgläser auf Basis konventioneller Polyvinylacetal-Typen häufig nur unzureichende mechanische Eigenschaften, insbesondere bei höheren Temperaturen größer 150 °C, auf. Dieses Problem lässt sich auch durch die Verwendung von Polyvinylacetalen mit höheren Molekulargewichten nur schwer lösen, da man an dieser Stelle u. a. aufgrund von
- 20 von Verarbeitungsproblemen (z. B. Blasenbildung, zu hohe oder zu niedrige Viskosität des Polyvinylacetals bei der Verarbeitungstemperatur, fehlende Konstanz der Eigenschaften während der Verarbeitung) meist an die Grenzen des praktisch Machbaren stößt.

- Aus diesem Grund schlägt die europäische Patentanmeldung EP 0 211 818 A1 vor, Polyvinylbutyrale einzusetzen, welche unter Verwendung von Aldehyden mit mindestens zwei Aldehydgruppen über intermolekulare Diacetalverknüpfungen vor oder während der Acetalisierungsreaktion des
- 25

Polyvinylalkohols mit dem Butyraldehyd vernetzt wurden. Diese Art der Vernetzung führt jedoch aufgrund der sehr hohen Reaktivität von Aldehyden zu stark vernetzten, sehr hochmolekularen und daher teilweise unlöslichen Polyvinylbutyralen, welche für die Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern hoher Qualität - falls überhaupt - nur begrenzt geeignet sind. Abgesehen davon sind die durch Di- oder Polyaldehyde vernetzten Polyvinylbutyrale unter den Bedingungen der thermoplastischen Verarbeitung des Polymeren (z. B. Extrusion) nicht ausreichend stabil, weshalb in Abhängigkeit von den angewendeten Temperaturen, Verweilzeiten, Scherraten etc. eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Spaltung der Vernetzungsstellen (Molekulargewichts-Abbau) erfolgt. Dieser Mangel an thermischer Stabilität erschwert insbesondere die Herstellung reproduzierbarer Produktqualitäten, da das Polymer auf Prozessschwankungen äußerst sensibel reagiert, und führt weiterhin zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Polyvinylacetale, insbesondere bei höheren Temperaturen.

In Anbetracht dieses Standes der Technik war es daher ein Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polyvinylacetale mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei höheren Temperaturen, vorzugsweise größer 150 °C, bereitzustellen. Dabei sollten die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere zur Herstellung von Folien sowie insbesondere zur Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern hoher Qualität geeignet sein, und aus diesem Grunde vorzugsweise eine verbesserte Konstanz der Materialeigenschaften, insbesondere der mechanischen Eigenschaften, während der Verarbeitung zu Folien und zu Verbundsicherheitsgläsern aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung lag weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale anzugeben, welches auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig durchführbar ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch darin zu erblicken, besonders geeignete Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale aufzuzeigen.

- 5 Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch vernetzte Polyvinylacetale, welche durch ein Herstellungsverfahren mit allen Merkmalen des vorliegenden Patentanspruchs 1 oder 5 erhältlich sind. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 und/oder 5 rückbezogenen
- 10 Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Weiterhin werden die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polyvinylacetale sowie für die Anwendung besonders interessante Anwendungsformen und Anwendungsgebiete beansprucht.

- Dadurch dass man ein erstes Verfahren zur Herstellung von vernetzten
- 15 Polyvinylacetalen, bei welchem man ein Polymer (A1), welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



worin R^2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



worin R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind,

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4a)



worin R^7 eine Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R^8 Wasserstoff, COOH, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

enthält,

wobei man, in beliebiger Reihenfolge,

(i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,



worin R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest darstellt und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

und

(ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4a) miteinander verestert,

und ein zweites Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen bereitstellt, bei welchem man ein Polymer (A2) vernetzt, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

- 5 a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)
 b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)
 c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)
 enthält,

wobei man

- (i) das Polymer (A2) mit mindestens eine Verbindung der Formel (6) umsetzt,



- 10 worin R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind,

- (ii) mindestens eine Verbindung der Formel (4b) zugibt,



- 15 worin R^7 eine Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R^8 Wasserstoff, COOH , eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

- (iii) ein Polyaldehyd der Formel (5) zugibt,

- 20 und

- (iv) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und von der Verbindung der Formel (4b) abgeleitete Struktureinheiten miteinander verestert,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, vernetzte Polyvinylacetale zugänglich zu machen, welche insbesondere bei höheren Temperaturen, vorzugsweise größer 150 °C, verbesserte mechanischen Eigenschaften, vor allen einen höheren Speichermodul aufweisen.

- 5 Zugleich weisen die erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale eine Reihe weiterer Vorteile auf. Hierzu gehören u. a.:

⇒ Die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale zeichnen sich durch eine verbesserte Konstanz ihrer Materialeigenschaften, insbesonderer ihrer mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise ihr Speichermodul, aus. Dieser Vorteil ist
10 insbesondere bei höheren Temperaturen, insbesondere größer 150 °C, zu beobachten. Eine Veränderung der Vernetzungsdichte wie in EP 0 211 818 A1 kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht beobachtet werden, im Gegenteil die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale weisen eine deutlich verbesserte Konstanz ihrer Vernetzungsdichte auch bei höheren
15 Temperaturen, insbesondere größer 150 °C, auf.

⇒ Die Gegenwart der polymergebundenen Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen in den erfindungsgemäßen Polymeren führt zu einer deutlichen Stabilisierung der über Acetalbrücken entwickelten Verbindungsstellen. Weiterhin erfüllen sie eine Puffer-Funktion und wirken auf diese Weise möglicherweise
20 schädlichen Säure-Einflüssen, beispielsweise durch Hydrolyseprodukte von Antihafmitteln effektiv entgegen.

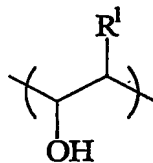
⇒ Die erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale können auf einfache Art und Weise großtechnisch und kostengünstig erhalten werden. Dabei werden insbesondere durch die schonenden Vernetzungsbedingungen und die hierfür
25 erforderlichen kurzen Vernetzungszeiten Oxidationsreaktionen und/oder andere thermisch induzierte Nebenreaktionen, welche in der Regel zu einer Verfärbung des Polymers führen und somit insbesondere für die Anwendung als (transparente) Verbundsicherheitsgläser eine Qualitätseinbuße bedeuten würden, vermieden.

⇒ Die Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale kann sehr schnell und schonend erfolgen, so dass aufgrund der bereits zu Anfang hohen Molekulargewichte der Polyvinylacetale sehr kurze Extrusionsstrecken bzw. der Extruderverweilzeiten gewählt werden können.

- 5 ⇒ Aufgrund ihres charakteristischen Eigenschaftsprofil eignen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere für Verbundsicherheitsgläser, welche auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig, insbesondere durch ein Extrusionsverfahren, hergestellt werden können. Dabei kommt in diesem Zusammenhang vor allem der Vorteil zu tragen, dass durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sowohl eine Blasenbildung als auch Eigenschaftsschwankungen während der Verarbeitung weitestgehend vermieden werden und auf diese Weise Verbundsicherheitsgläser mit verbesserten optischen und mechanischen Eigenschaften unter hoher Reproduzierbarkeit zugänglich werden.

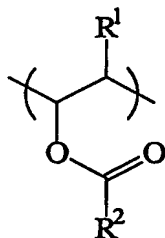
Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Polyvinylacetale, welche ausgehend von einem Polymer (A1) erhältlich sind, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

- a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



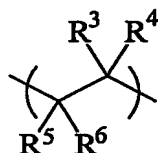
(1)

- 20 b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



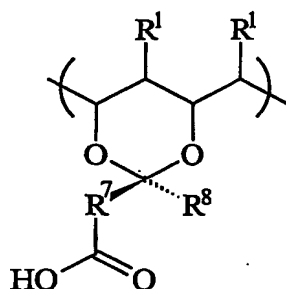
(2)

- c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



(3)

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30,0 Gew.-%,
Struktureinheiten der Formel (4a)



(4a)

enthält.

- 5 Dabei sind die jeweiligen Struktureinheiten natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Struktureinheit der Formel (3) nicht die Struktureinheiten der Formel (1), (2) und/oder (4a).

Der Rest R^1 stellt jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff, dar.

- 10 Der Rest R^2 kennzeichnet Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe, vorteilhafterweise eine Methyl- oder eine Ethylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

- 15 Die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 sind jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol, zweckmäßigerweise Wasserstoff, ein gegebenenfalls verzweigter, aliphatischer oder

cycloaliphatischer Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Carbonsäureamid- und/oder Sulfonsäuregruppen enthalten kann.

Der Rest R^7 ist eine Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylengruppe, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituent aufweisen kann.

Der Rest R^8 bezeichnet Wasserstoff, eine Carboxylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituent aufweisen kann. Besonders bevorzugte Reste R^8 umfassen Wasserstoff, eine Methylgruppe und $-CH_2COOH$.

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (3) leiten sich von geradkettigen oder verzweigten Olefinen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, (Meth)acrylamiden und/oder Ethylensulfonsäure ab. Dabei haben sich Olefine, insbesondere solche mit einer endständigen C-C-Doppelbindung, die vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Ethylen, als ganz besonders günstig erwiesen. Weiterhin führen auch Struktureinheiten (3), die sich von Acrylamidopropenylsulfonsäure (AMPS) ableiten, erfindungsgemäß zu ganz besonders vorteilhaften Ergebnissen.

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (4) sind durch Acetalisierung von Struktureinheiten der Formel (1) mit Glyoxylsäure erhältlich.

Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Polyvinylacetale, welche ausgehend von einem Polymer (A2) erhältlich sind, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

- a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)
- 5 b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)
- c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3) enthält.

10 Dabei sind die jeweiligen Struktureinheiten natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Struktureinheit der Formel (3) nicht die Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2).

Weiterhin sind die Reste R^1 bis R^6 wie vorstehend bereits beschrieben definiert.

Bezüglich der Zusammensetzung der Polymere (A1) und/oder (A2) gilt vorzugsweise folgendes:

Die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (2) ist vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 mol-%, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 25,0 mol-%, insbesondere im Bereich von 1,0 bis 15,0 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2). Dabei werden gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Polymere (A1) und/oder (A2) eingesetzt, welche bezogen auf die Gesamtanzahl an

20 Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 1,0 bis 2,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthalten. Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymere (A1) und/oder (A2) eingesetzt, welche bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 3,0 bis 7,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthalten. Gemäß einer

25 dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymere (A1) und/oder (A2) eingesetzt, welche bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 10,0 bis 15,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthalten.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Polymere (A1) und/oder (A2), jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, > 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 60,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 70,0 Gew.-%, insbesondere > 80,0 Gew.-% an
5 Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2). Besonders vorteilhafte Ergebnisse können dabei mit Polymeren (A1) und/oder (A2) erzielt werden, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, > 85,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise > 90,0 Gew.-%, vorteilhafterweise > 95,0 Gew.-%, insbesondere > 99,0 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel (1) und/oder (2) enthalten.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Polymere (A1) und/oder (A2) einen syndiotaktischen, isotaktischen und/oder ataktischen Kettenaufbau besitzen. Weiterhin kann es sowohl als random- als auch als Blockcopolymer vorliegen.

Die Viskosität der Polymere (A1) und/oder (A2) ist erfindungsgemäß von
15 untergeordneter Bedeutung, prinzipiell können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare Polymere (A1) und/oder (A2) eingesetzt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, dass die Polymere (A1) und/oder (A2) eine Viskosität im Bereich von 1 bis 70 mPas, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40 mPas, insbesondere im
20 Bereich von 3 bis 30 mPas, aufweisen (gemessen als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung nach Höppler bei 20°C, DIN 53015).

Weiterhin unterliegen die Polymers (A1) oder (A2) hinsichtlich ihres Molekulargewichtes keinen besonderen Beschränkungen, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung haben sich jedoch Polymere (A1) und/oder (A2) mit
25 einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes von mindestens 20.000 g/mol ganz besonders bewährt. Dabei wird das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes vorzugsweise mittels Gelpermeationschromatographie,

zweckmäßigerweise unter Verwendung einer Polyethylenoxid-Kalibrierung, bestimmt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere (A1) und/oder (A2) kann auf an sich bekannte Weise in einem mehrstufigem Verfahren
 5 erfolgen. In einem ersten Schritt wird der entsprechende Vinylester in einem geeigneten Lösungsmittel, in der Regel Wasser oder ein Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol, unter Verwendung eines geeigneten Radikalstarters, radikalisch polymerisiert. Wird die Polymerisation in der
 Gegenwart radikalisch copolymerisierbarer Monomere durchgeführt, so erhält
 10 man die entsprechenden Vinylester-Copolymere.

Das Vinylester(co)polymer wird dann in einem zweiten Schritt, üblicherweise durch Umesterung mit Methanol, verseift, wobei man den Verseifungsgrad auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch Variation der
 Katalysatorkonzentration, der Reaktionstemperatur und/oder der Reaktionszeit,
 15 gezielt einstellen kann. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom Wiley-VCH, 1997, Keyword: *Poly(Vinyl Acetals)* und die dort angegebenen Literaturstellen verwiesen.

Ausgehend von dem auf diese Weise erhältlichen Polyvinylalkohol können die
 20 die Polymere (A1) dann durch Umsetzung und Acetalisierung mit einer Verbindung der Formel (4b) erhalten werden,



worin R^7 eine Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R^8 Wasserstoff, COOH , eine

Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Die Umsetzung des Polyvinylalkohls mit der Verbindung (4b) erfolgt vorzugsweise in mindestens einem inerten Lösungsmittel, wobei der Begriff
 5 „inertes Lösungsmittel“ für solche Lösungsmittel steht, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht den Ablauf der gewünschten Reaktion stören bzw. gar verhindern. Ein in diesem Zusammenhang besonders zweckmäßiges Lösungsmittel ist Wasser.

Dabei führt man die Reaktion günstigerweise in Gegenwart saurer Katalysatoren
 10 durch. Geeignete Säuren umfassen sowohl organische Säuren, wie beispielsweise Essigsäure als auch mineralische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, wobei sich der Einsatz von Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure in der Technik besonders bewährt hat. Die Durchführung der Reaktion erfolgt vorzugsweise derart, dass man den
 15 Polyvinylalkohol in wässriger Lösung vorlegt, die Verbindung (4b) in diese Lösung einträgt und anschließend den sauren Katalysator zutropft.

Im Rahmen einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die vernetzten Polyvinylacetale erhalten, indem man, in beliebiger Reihenfolge,
 20 (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt



und

(ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4a) miteinander verestert.

Dabei bezeichnet R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome
 25 aufweisenden Rest, vorzugsweise eine aliphatische, cycloaliphatische und/oder

aromatische Gruppe mit zweckmäßigerweise 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12, insbesondere 2 bis 10, Kohlenstoffatomen.

Der Index n ist eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10, zweckmäßigerweise im Bereich von 2 bis 6, insbesondere 2 oder 3.

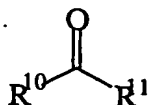
- 5 Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist n gleich 2.

Erfindungsgemäß ganz besonders geeignete Verbindungen der Formel (5) umfassen Glyoxyl, Propandial, n-Butandial, Glutardialdehyd, n-Hexandial, n-Heptandial, n-Octandial, n-Nonandial, n-Decandial, n-Undecandial, n-Dodecandial, 4,4'-Ethylendioxydibenzaldehyd und 2-Hydroxyhexandial, insbesondere Glutardialdehyd und n-Nonandial.

- 10 Die Menge des Polyaldehyds (5) kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell beliebig gewählt werden, jedoch hat es sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ganz besonders bewährt, bezogen auf das Gesamtgewicht an Polymer (A1), 0,001 bis 1,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 0,005 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,0 Gew.-%, Polyaldehyd (5) einzusetzen.

- 20 Die Durchführung der Schritte (i) und (ii) kann in beliebiger Reihenfolge erfolgen, d. h. es ist möglich, zunächst Schritt (i) und dann Schritt (ii) oder zunächst Schritt (ii) und dann Schritt (i) oder aber auch gleichzeitig beide Schritte durchzuführen. Jedoch hat es sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, zunächst Schritt (i) und dann Schritt (ii) durchzuführen.

- 25 Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man weiterhin zu einem beliebigen Zeitpunkt mindestens eine Verbindung der Formel (6) zu



(6)

Die Reste R^{10} und R^{11} sind jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dabei können diese Alkyl- und Arylreste mit einer oder mehreren Hydroxyl-, Sulfonsäuregruppen und/oder Halogenatomen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, substituiert sein. Zu den bevorzugten Verbindungen der Formel (6) gehören Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, 2-Ethoxybutyraldehyd, Paraldehyd, 1,3,5-Trioxan, Capronaldehyd, 2-Ethylhexanal, Pelargonaldehyd, 3,5,5-Trimethylhexanal, 2-Formyl-benzoesulfonsäure, Aceton, Ethylmethylketon, Butylethylketon und/oder Ethylhexylketon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich der Einsatz von Aldehyden, d. h. von Verbindungen der Formel (6) mit $\text{R}^{10} = \text{Wasserstoff}$ und $\text{R}^{11} = \text{Wasserstoff}$, eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder eine iso-Propylgruppe, vorzugsweise von Formaldehyd und/oder n-Butyraldehyd, insbesondere von n-Butyraldehyd, ganz besonders bewährt.

Das Verhältnis der Komponenten (5) und (6) wird vorzugsweise folgendermaßen gewählt

- (1) 95,00 bis 99,99 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung (6)
 - (2) 0,01 bis 5,00 Gewichtsteile mindestens eines Polyaldehyds (5),
- wobei sich die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,00 Gewichtsteilen ergänzen.

Die Umsetzung des Polymers (A1) mit der Verbindung (5) und/oder (6) erfolgt vorzugsweise in mindestens einem inerten Lösungsmittel, wobei der Begriff „inertes Lösungsmittel“ für solche Lösungsmittel steht, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht den Ablauf der gewünschten Reaktion stören bzw.

gar verhindern. Ein in diesem Zusammenhang besonders zweckmäßiges Lösungsmittel ist Wasser.

Weiterhin führt man die Reaktion günstigerweise in Gegenwart saurer Katalysatoren durch. Geeignete Säuren umfassen sowohl organische Säuren, wie
5 beispielsweise Essigsäure als auch mineralische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, wobei sich der Einsatz von Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure in der Technik besonders bewährt hat. Die Durchführung der Reaktion erfolgt vorzugsweise derart, dass man das Polymer (A1) in wässriger Lösung vorlegt, die Verbindung (5) und/oder (6) in
10 diese Lösung einträgt und anschließend den sauren Katalysator zutropft.

Im Rahmen einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die vernetzten Polyvinylacetale erhalten, indem man,

- (i) das Polymer (A2) mit mindestens eine Verbindung der Formel (6) umsetzt,
 - (ii) mindestens eine Verbindung der Formel (4b) zugibt,
 - 15 (iii) ein Polyaldehyd der Formel (5) zugibt,
- und
- (iv) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und von der Verbindung der Formel (4b) abgeleitete Struktureinheiten miteinander verestert.

Dabei sind die Verbindungen der Formel (4b), (5) und (6) wie vorstehend
20 definiert.

Die Veresterung (ii) und/oder (iv) kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, wobei es sich jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen hat, die Vernetzung, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Weichmachers, bei Massetemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C,
25 vorzugsweise im Bereich von 120 bis 280°C, insbesondere im Bereich von 140 bis 260°C, thermisch durchzuführen.

Die thermische Vernetzung des Polyvinylacetals kann dabei mit allen dem Fachmann bekannten beheizbaren Aggregaten, wie z.B. Öfen, Knetern, Extrudern, Pressen oder Autoklaven durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die thermische Vernetzung jedoch in Extrudern oder in Knetaggregaten, da diese eine gute Homogenisierung mit dem/den Weichmachern, der/die in einer bevorzugten Ausführungsform enthalten ist/sind, gewährleisten. Die Vernetzung ist dabei erkennbar an dem im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal höheren Molekulargewicht des vernetzten Polyvinylacetals.

Der Grad der Vernetzung kann - je nach Anwendung - frei gewählt werden.

Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, dass mindestens 10 mol-%, vorzugsweise mindestens 20 mol-%, zweckmäßigerweise mindestens 30 mol-%, insbesondere mindestens 40 mol-%, aller ursprünglich im Polyvinylacetal enthaltenen Carboxylgruppen verestert werden. Dabei ist der Gehalt an Carboxylgruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht des vernetzten Polyvinylacetals, vorzugsweise kleiner gleich 10,0 Gew.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,00001 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 10,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 2,0 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen, vernetzten Polyvinylacetale enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Weichmacher. Als Weichmacher können dabei alle dem Fachmann bekannten Weichmacher eingesetzt werden. Der Weichmacher wird dabei in üblichen Mengen eingesetzt, die dem Fachmann bekannt sind. Bekannte Weichmacher für Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylbutyrale sind dabei die Ester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen bzw. Oligoalkylen-Glykolethern, Phosphorsäureester sowie verschiedene Phthalate, wie sie zum Beispiel in der US-A-5 137 954 offenbart werden. Vorzugsweise eingesetzt werden jedoch die Diester von Di-, Tri- und Tetraethylenglykolen mit aliphatischen

Monocarbonsäuren, Adipinsäure-Dialkylester sowie die in der nicht-vorveröffentlichten DE-A-101 00 681 beschriebenen Dibenzoate von Alkylen- und Polyalkylenglykolen.

Mögliche Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen vernetzten Polyvinylacetale sind dem Fachmann offensichtlich. Sie eignen sich insbesondere für alle Anwendungen, die für vernetzte Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylformale und/oder Polyvinylbutyrale vorgezeichnet sind. Besonders bevorzugte Anwendungsgebiete umfassen ihre Verwendung als Folien, insbesondere für Verbundgläser, welche vorzugsweise durch direkte Extrusion mit Hilfe von Breitschlitzdüsen hergestellt werden können. Weitere Details zur Extrusion von Polyvinylacetalen und zur Herstellung von Polyvinylacetal-, insbesondere von Polyvinylbutyral-Folien, sind dem Fachmann aus der Fachliteratur hinlänglich bekannt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale sind Flächengebilde, insbesondere Folien, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 0,5 μm bis 1 mm. Die erfindungsgemäßen Folien können dabei weitere, übliche Zusätze, wie z.B. Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, Pigmente und/oder Antihafmittel enthalten.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale auch für die Beschichtung von Substraten, insbesondere von Holz, Metall, Kunststoff, Glas, Textilien, Papier, Leder sowie keramischen und mineralischen Untergründen, besonders geeignet. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Beschichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale.

Die Beschichtungen können weiterhin Polymerharze, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Stabilisatoren, Haftungsverbesserer, rheologische Hilfsmittel, den pH-Wert beeinflussende Additive und/oder Additive, die chemische Reaktionen

sowohl zwischen dem erfindungsgemäßen Polyvinylacetal und anderen Polymerharzen als auch zwischen den anderen Polymerharzen untereinander katalysieren, enthalten.

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann auf an sich bekannte Weise sowohl als
5 Pulver, das anschließend vorzugsweise bei erhöhter Temperatur aufgeschmolzen und vernetzt wird, als auch aus vorzugsweise organischer Lösung mittels dem Fachmann bekannten Beschichtungsverfahren erfolgen. Dabei wird beim
Aufbringen aus Lösung vorzugsweise das erfindungsgemäß zu vernetzende Polyvinylacetal, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bindemitteln sowie
10 gegebenenfalls anderen Bestandteilen, wie beispielsweise Weichmachern, Pigmenten, Füllstoffen, Stabilisatoren, Haftungsverbesserern, rheologischen Hilfsmitteln, im Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und dann auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Die erfindungsgemäße Vernetzung erfolgt vorzugsweise nach Abdampfen des Lösungsmittels, zweckmäßigerweise bei einer
15 Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C. Dabei wird die Vernetzungsreaktion günstigerweise durch pH-Wert senkende Additive, wie beispielsweise organische und/oder anorganische Säuren, unterstützt.

Bei Anwendung in Beschichtungen zeigt sich die Vernetzung in einer Zunahme der Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtung sowie einer Zunahme des
20 Molekulargewichts im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung eignen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere auch zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

Patentansprüche:

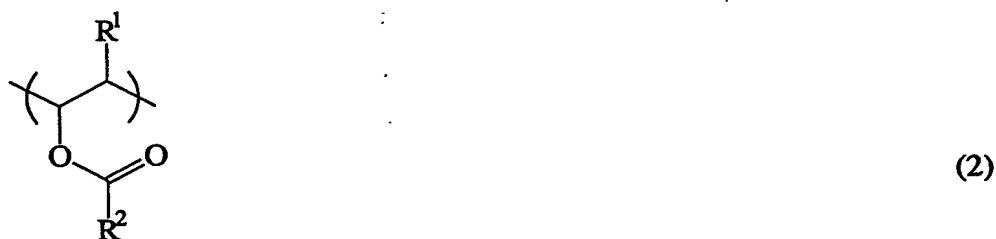
1. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein Polymer (A1), welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



worin R² Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



worin R³, R⁴, R⁵ und R⁶, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind,

d.) 0,00001 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4a)



5 worin R^7 eine Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R^8 Wasserstoff, COOH , eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass man, in beliebiger Reihenfolge,

10 (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,



worin R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest darstellt und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

und

15 (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4a) miteinander verestert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einem beliebigen Zeitpunkt mindestens eine Verbindung der Formel (6) zugibt,



20 worin R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymer (A1) mit $R^8 = \text{Wasserstoff}$ einsetzt.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymer (A1) einsetzt, bei welchem R^7 eine Bindung oder eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

5. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein Polymer (A2) vernetzt, welches, bezogen auf sein Gesamtgewicht, a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



worin R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



worin R^2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



worin R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind, enthält,

15 dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) das Polymer (A2) mit mindestens eine Verbindung der Formel (6) umsetzt,



worin R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind,

5 (ii) mindestens eine Verbindung der Formel (4b) zugibt,



worin R^7 eine Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R^8 Wasserstoff, COOH, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

10 (iii) ein Polyaldehyd der Formel (5) zugibt,



worin R^9 eine Bindung oder einen 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisenden Rest darstellt und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

15 und

(iv) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und von der Verbindung der Formel (4b) abgeleitete Struktureinheiten miteinander verestert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens
20 eine Verbindung der Formel (4b) mit $\text{R}^8 = \text{Wasserstoff}$ einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel (4b) einsetzt, bei welcher R^7 eine Bindung oder eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
- 5 8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung (5) mit $n = 2$ oder 3 einsetzt.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung (5) einsetzt, bei welcher R^9 eine aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Glutardialdehyd und/oder n-Nonandial als Verbindung (5) einsetzt.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man n-Butyraldehyd als Verbindung (6) einsetzt.
12. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch
15 gekennzeichnet, dass man
 - (1) 95,00 bis 99,99 Gewichtsteile mindestens einer Verbindung (6)
 - (2) 0,01 bis 5,00 Gewichtsteile mindestens eines Polyaldehyds (5)einsetzt, wobei sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,00 Gewichtsteilen ergänzen.
- 20 13. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung (ii) bzw. (iv), gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Weichmachers, bei Massetemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C durchführt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in einem Extruder, Knetaggregat oder einem anderen beheizbaren Aggregat durchgeführt wird.
- 5 15. Vernetztes Polyvinylacetal erhältlich durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche.
16. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Gesamtgehalt an veresterten und nicht-veresterten kleiner gleich 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyvinylacetals, ist.
- 10 17. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass es Weichmacher enthält.
18. Formmasse enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17.
19. Folie enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18.
- 15 20. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 19 zur Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern.
21. Beschichtung enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17.
- 20 22. Verwendung eines Polyvinylacetals gemäß mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17 zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein einen Carboxylgruppen-haltigen Polyvinylalkohol (A1) vernetzt, indem man, in beliebiger Reihenfolge,

- 5 (i) das Polymer (A1) mit mindestens einem Polyaldehyd der Formel (5) umsetzt,

$$R^9(CHO)_n \quad (5)$$
 und
 (ii) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4a) miteinander verestert.

- 10 Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung zur Herstellung von vernetzten Polyvinylacetalen, bei welchem man ein einen Polyvinylalkohol (A2) vernetzt, indem man

- (i) das Polymer (A2) mit mindestens eine Verbindung der Formel (6) umsetzt,



- (ii) mindestens eine Verbindung der Formel (4b) zugibt,



- 15 (iii) ein Polyaldehyd der Formel (5) zugibt,
 und

- (iv) zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und von der Verbindung der Formel (4b) abgeleitete Struktureinheiten miteinander verestert.

- Dabei sind die Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} sowie der Index n gemäß der
 20 Beschreibung definiert.

Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die durch das Verfahren erhältlichen vernetzten Polyvinylacetale sowie besonders zweckmäßige Anwendungsgebiete dieser Polymere.